



TITLE:

# 結晶表面におけるパイエルス転移

AUTHOR(S):

有賀, 哲也; 八田, 振一郎

---

CITATION:

有賀, 哲也 ...[et al]. 結晶表面におけるパイエルス転移. 日本物理学会誌  
2008, 63(3): 178-186

ISSUE DATE:

2008-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/68519>

RIGHT:

本論文の著作権は日本物理学会にあります。転載等される場合は、日本物理学会及び著者の許諾を得てください。Copyright © (2008) The Physical Society of Japan; This is not the published version. Please cite only the published version.; この論文は出版社版ではありません。引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。

結晶表面におけるパイエルス転移<sup>1</sup>

有賀 哲也 京都大学大学院理学研究科化学専攻  
606-8502 京都市左京区北白川追分町  
aruga@kuchem.kyoto-u.ac.jp

八田 振一郎 京都大学大学院理学研究科化学専攻  
606-8502 京都市左京区北白川追分町  
hatta@kuchem.kyoto-u.ac.jp

結晶内部は変化しないのにその表面の数原子層だけが相転移する現象が知られている。これら「表面相転移」は、低次元系における相転移のモデルとしても興味深い。最近、表面の擬2次元電子系と格子系の結合により引き起こされる表面パイエルス転移について、電子系と格子系のそれぞれの振る舞いが実験により詳細に捉えられるようになってきた。パイエルス転移については、バルク擬低次元系物質の研究に基づいて、電子-フォノン結合の強さに基づいた、弱結合型と強結合型（あるいは、変位型と秩序-無秩序型）という分類法が受け入れられてきた。新しい観測結果は、この分類に収まらないタイプの転移の存在を示している。従来のギャップサイズによる分類に加えて、コヒーレンス長がもう一つの指標として相転移を特徴づけることを示す。

## Peierls transition at solid surfaces

“Surface phase transition” refers to the phenomena in which only several atomic layers at outermost surfaces undergo a phase transition while the rest of the crystal are unchanged. Surface Peierls transition is one of such phenomena, driven by the coupling of quasi-two-dimensional surface electronic system with the surface lattice of ion cores. Recent experimental studies of surface Peierls transition indicates that the conventional classification of the Peierls transition according to the electron-phonon coupling strength should be revised. It is shown that the coherence length of charge density waves generated in the ground state also characterizes the phase transitions.

<sup>1</sup>この pdf ファイルは、日本物理学会誌 **63**, 178-186 (2008) に掲載された解説の著者最終稿である。

## 1. はじめに

固体における相転移現象は、長年よく研究されてきた物性物理の重要なテーマの一つである。温度や圧力を変化させたときに、系全体が質的に異なる状態に移るという実にドラマチックな現象であり、豊富な物理を含んでいるとともに、電子素子などの実用的機能に結びつく例も多い。

一方、3次元固体における相転移現象とは別に、固体内部は相転移しないのに表面の数原子層のみが質的变化を起こす表面相転移現象が知られている。たとえば、常圧において、タングステン (W) 結晶の温度を極低温から融点まで変化させても、格子定数等の物性が緩やかに変化するのみで、体心立方の結晶構造や金属としてのさまざまな性質に定性的変化はない。ところが、タングステンの bcc 結晶を [001] 結晶軸に垂直に切り出した (001) 表面においては、その2次元構造が 220 K を境界として質的に変化する。転移温度より高温では、結晶内部の並進対称性を保った単純正方格子—— $(1 \times 1)$  構造と呼ぶ——に対応する回折パターンを与える。転移温度以下では、単位格子の各辺の長さが  $\sqrt{2}$  倍で、方位が  $45^\circ$  回転した格子、すなわち  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造に変化する (図 1)。このような表面相転移現象は、タングステンの例のように結晶を切断して得られる清浄表面のほかに、清浄表面に他の原子、分子が吸着した表面においても観測される。

ある温度  $T$  における物質の安定状態は、自由エネルギー  $G = H - TS$  が最小になるように定まる。相転移現象とは、なんらかの協同的相互作用 (エンタルピー項) とエントロピー項の競合によって、安定状態がある相から別の相に切り替わる現象である。低温で基底状態を安定化させる相互作用 (エンタルピー項) に着目すると、電子-電子相互作用による相転移 (モット転移, 磁気転移など)、電子-格子相互作用によるもの (パイエルス転移, 超伝導転移など) 等に分類できる。一方、高温ではエントロピー項の寄与が増大して、高エントロピー相に転移する。エントロピーの由来に着目すれば、格子エントロピーによる相転移 (局在スピン系の磁気転移を含む秩序-無秩序転移)、電子エントロピーによるもの (モット転移, パイエルス転移, 金属の磁気転移など) に分類できる。

これらの相転移のうち、パイエルス転移, モット転移などは金属-絶縁体転移の性格をもつ。3次元系と比較すると、低次元金属では原子同士の配位数が減少しバンド幅が狭くなるので、金属相が相対的に不安定化する。その結果、電子-電子, 電子-格子等の相互作用の効果がより重要になり、絶縁体的な基底状態が現れやすくなる。つまり、低次元性の強い物質では金属-絶縁体転移が起こりやすい。

また、低次元系では有限温度において格子ゆらぎの効果が大きくなる。層状物質のように、低次元格子が密に積層している物質ではゆらぎの効果はある程度抑制されるが、表面では片側が真空なので、ゆらぎの効果は大きいと考えられる。実際、表面において知られている相転移現象の多くは秩序-無秩序相転移に属するもので、格子エントロピーを主な駆動力としている。

本稿では、表面における相転移現象のうち、電子系と格子系の絡み合いが顕著にあらわれるパイエルス転移<sup>1,2)</sup>について、背景・歴史から最近の研究までを紹介する。本稿の構

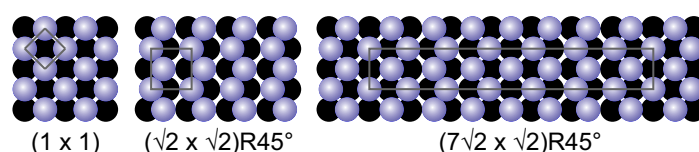


図 1: bcc(001)- $(1 \times 1)$ , W(001)- $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , Mo(001)- $(7\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  構造モデル。

成は大きく二つに分かれている。前半の第2, 3節では, W(001) 表面の相転移を例にとってパイエルス転移について従来考えられてきた描像を説明する。固体物理の初等的な教科書で述べられている意味でのパイエルス転移について述べた後, これを一般化して電子-格子相互作用の強さによって分類する考え方を説明する。専門家の方は読み飛ばしていただいて構わない。後半の第4節以降では, 1990年代以降に発見された表面パイエルス転移に見られる異常な現象について述べ, その物理的意味を考える。電子-格子結合の強さに加えて, そのコヒーレンス長がもう一つの独立な指標として相転移を特徴づけることを示す。表面で発見された新しいタイプのパイエルス転移は強結合・長コヒーレンス型と呼ぶべきもので, 格子エントロピーと電子エントロピーが協奏的に働いて進行すると考えられる。

なお, 一言付け加えておくと, 表面パイエルス転移を含めこれらの表面相転移現象には, (未来の「ナノデバイス」の可能性はともかく) 現時点において実用的価値はない。しかし, 結晶表面の原子1, 2個分の厚さの層に局在した物理現象を理解することは, 物質の科学として意味がある。また, この記事で示すように, 固体一般の相転移についてのモデルにもなりうるのである。

## 2. パイエルス転移の平均場描像とその限界

原子レベルで規定された清浄表面の物理研究が本格的に広がったのは1960年代以降で, これには超高真空技術や電子回折, 電子分光など最表面層に敏感な測定技術の開発が重要であった。W(001) 表面における相転移が低速電子回折によって見いだされたのは1971年である。<sup>3)</sup> 同族元素であるモリブデン (Mo) の (001) 表面においても, 類似した相転移が観測されている。図1に W(001) と Mo(001) の低温相の原子配列の模式図を示す。W(001) では  $\vec{q} = (\pi/a)(1, 1)$ , Mo(001) では  $\vec{q} = (\pi/a)(6/7, 6/7)$  を変調ベクトルとする周期的格子変調が生じていると見ることができる ( $a$  は  $(1 \times 1)$  表面の格子定数)。当初から, これはパイエルス転移ではないかという議論があった。格子変調ベクトルが, 高温金属相のフェルミ波数  $k_F$  の2倍に一致していれば, パイエルス転移の基底状態と見なせるだろうというのである。この表面相転移は, 表面物理研究において次々と開発された新しい実験手法, 理論の試金石の一つとして, 1990年頃まで活発な研究が続いた。

パイエルス転移の基底状態は, 格子系の周期変調 (凍結フォノン) により電子系のバンド構造が変化して, 高温金属相のフェルミ面の一部または全体にエネルギーギャップが開いた状態である (図2)。これが起こるためには, 格子変調ベクトルと高温金属相のフェルミ波数との間に  $\vec{q} = 2\vec{k}_F$  の関係が必要になる。格子変調波と同じ周期で電荷密度の定在波が生じるので, 電荷密度波 (CDW: charge-density wave) 状態とも呼ぶ。

この相転移の機構をもう少し詳しく見てみよう。高温金属相から温度を下げていく場合, フォノンスペクトルへの電子-フォノン相互作用の影響は, ダイナミカル行列  $D_2$  で記述される。<sup>4)</sup>

$$D_2^{\alpha\beta}(\vec{q}) = - \sum_{\vec{k}, \mu, \nu} \frac{f_{\vec{k}\mu} - f_{(\vec{k}+\vec{q})\nu}}{\epsilon_{\vec{k}\mu} - \epsilon_{(\vec{k}+\vec{q})\nu}} g_{\vec{k}\mu, (\vec{k}+\vec{q})\nu}^{\alpha} g_{(\vec{k}+\vec{q})\nu, \vec{k}\mu}^{\beta} \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

ここで,  $\epsilon_{\vec{k}\mu}$ ,  $f_{\vec{k}\mu}$  は波数  $\vec{k}$ , バンド指数  $\mu$  の電子状態のエネルギー固有値と占有数を表す。 $g_{(\vec{k}+\vec{q})\nu, \vec{k}\mu}^{\alpha}$  は, 状態  $\vec{k}\mu$  の電子がフォノンとの相互作用により状態  $(\vec{k}+\vec{q})\nu$  に散乱される行列要素である。電子-フォノン結合が弱い場合,  $g$  の  $\vec{q}$  依存性は小さい。 $g = 1$  とおくと,  $D_2$  は電子系の「裸の」応答関数  $\chi_0$  に負符号をつけたものに等しい。 $\chi_0$  は  $\vec{k}$  空間でのフェ



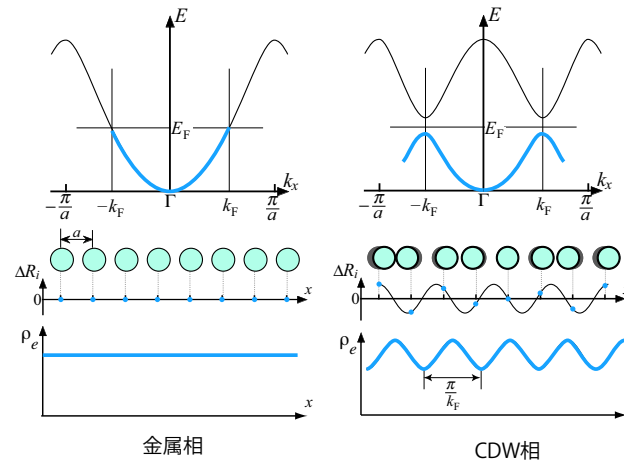


図 2: 1 次元結晶におけるパイエルス転移の概念図. 金属相 (左) と CDW 相 (右) に対して, 上から, バンド構造, 原子配列, 等間隔配置からの原子変位  $\Delta R_i$ , 電荷密度  $\rho_e$  を示す. 金属相の電子系は, CDW 相と比べるとより高いエネルギーとより大きなエントロピーをもつ.

ルミ面の形状によってほぼ決まり, 1 次元自由電子気体では  $T = 0$ ,  $q = 2k_F$  において発散する. 実在の低次元金属等のフェルミ面に対しても低温,  $q = 2k_F$  において大きなピークをとることがある. その場合, フォノンスペクトルには  $q = 2k_F$  で振動数の減少 (ソフト化) が起こる. この効果が十分に大きくなると, フォノンが凍結し, CDW 基底状態が実現する. この時, 凍結フォノンの周期的格子ポテンシャルにより, 高温相の  $k_F$  においてエネルギーギャップ (大きさを  $2\Delta$  と表す) が生じる. これが基底状態の安定化エネルギーをもたらす.

逆に  $T = 0$  から温度を上げていく場合を考える. 電子-格子相互作用を平均場近似で扱う理論では, 温度を上昇させると格子変調が徐々に消失しエネルギーギャップが閉じることにより, より大きな電子エントロピーをもつ金属相に転移する, と考える. ギャップの大きさを表す  $\Delta$  はこの相転移を記述する秩序パラメータである. 格子変調の振幅も  $\Delta$  に比例し, その温度依存性は超伝導ギャップの場合の BCS の式と全く同じように表される.<sup>1,2)</sup>

$T = 0$  における  $\Delta$  の大きさは, 電子系と格子系のカップリングの強さの指標になる. 電子系のエントロピーはフェルミ準位  $E_F$  近傍の電子の分布のみにより決まるので,  $\Delta$  が大きければより高温まで基底状態が保たれる. ところが,  $\Delta$  が格子振動のエネルギー (数 10 meV) に比べて極端に大きくなると, 電子系のエントロピーが十分に大きくなるより低い温度で, 格子エントロピーが無視できなくなる. このため, 平均場描像が成り立つのは, ギャップ  $\Delta$  が十分に小さい場合, すなわち, 電子系と格子系のカップリングが非常に弱い「弱結合」の場合に限られることになる.

W(001) や Mo(001) の相転移はそのような条件を満たしているのだろうか. 実は, これらの表面相転移は, 弱結合極限からはいわば対極にある「強結合同型」のパイエルス転移と理解すべきものであることが明らかになっている.<sup>5,6)</sup> 次節では, 強結合同型相転移とは何かについて, 弱結合極限との比較からその特徴を整理する.

### 3. 弱結合と強結合

電子-フォノン結合の強さに基づいてパイエルス転移を分類してみよう. 図 3 に, 弱結合極限と強結合同型に対する Landau の自由エネルギー関数と格子変調の様子を示す.

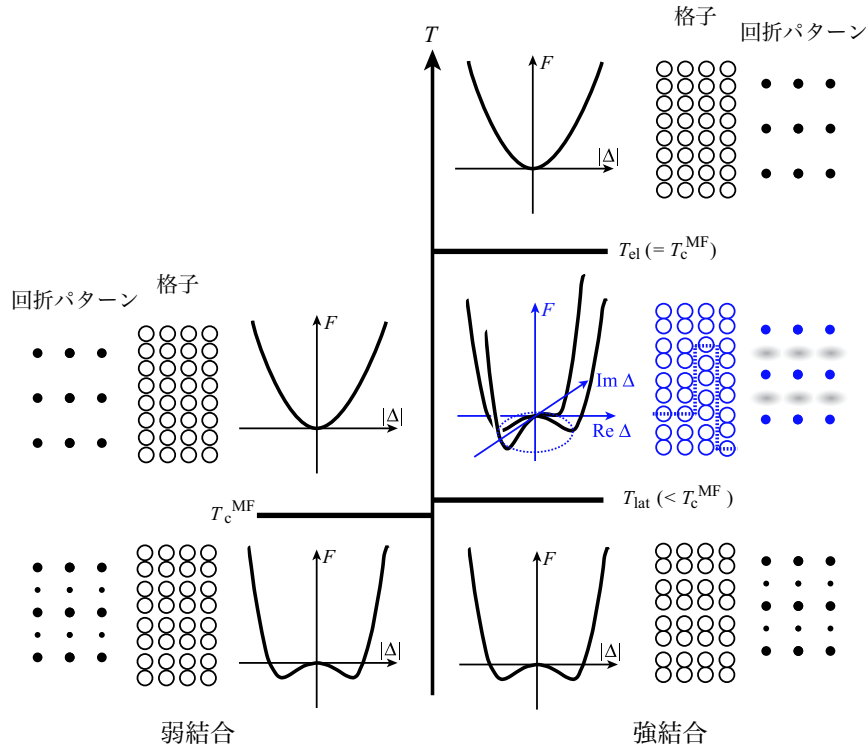


図 3: 電子-フォノン結合の強さに基づくパイエルズ転移の分類. 自由エネルギー関数, 格子の様子, 回折パターンを示す. 強結合では  $T_c^{\text{MF}}$  より低温の  $T_{\text{lat}}$  において位相の空間ゆらぎが発生する (格子の図の破線は反位相境界). このため, 中間相については秩序パラメータを複素数で表し, 振幅と位相を表現している. また, 強結合の場合, 電子エントロピーのみを考えれば金属相への転移温度は  $T_{\text{el}} = T_c^{\text{MF}}$  になる.

まず弱結合極限の場合を見よう. 自由エネルギーは, 高温相では秩序パラメータ  $\Delta = 0$  で極小をとる. 低温相では,  $\Delta \neq 0$  で二つの極小をとる, 格子全体に周期的変調が生じる. 回折パターンにはこれに対応した超格子反射が現れる. 秩序パラメータの温度依存性は BCS の式で表され, 格子変調振幅とギャップサイズはともに連続的に変化する. 構造相転移の観点からは変位型と呼ばれる. 転移温度は  $2\Delta$  に比例する (1次元系では  $3.52k_B T_c^{\text{MF}} = 2\Delta$ ).

一方, 電子系と格子系のカップリングが強い強結合型であっても, 基底状態は定性的には弱結合極限の場合と同じものである. また,  $T > T_{\text{el}} = T_c^{\text{MF}}$  ではやはり電子エントロピーのため  $\Delta = 0$  で極小をとる金属相が実現するはずである. しかし, 平均場近似で予想される転移温度  $T_c^{\text{MF}}$  は相当に高温になる. より低温 ( $T = T_{\text{lat}}$ ) において, 格子エントロピーの効果によって位相の乱れた状態へ転移することが避けがたい. 図 3 の右中図に示すように, 格子系では位相欠陥が生じて長距離秩序が失われる一方, 局所的な構造は保持され, エネルギーギャップは保たれる. 回折法で観測すると超格子反射が消失あるいは広幅化するため弱結合の場合と区別しにくい, 絶縁体的な電子状態は基本的には変化しない. 通常, このようなケースを強結合型のパイエルズ転移と呼ぶのである. 全体の相転移は  $T_{\text{lat}}$  と  $T_{\text{el}}$  の 2 段階で進むのだが, 低温の秩序相から中間相への変化のみを取り出せば秩序-無秩序型なので, 弱結合の場合の変位型と対照的とみなされることも多い.

なお, 平均場描像がよく成り立つ弱結合極限に近いものだけをパイエルズ転移あるいは CDW 転移と呼ぶ立場がある. 本稿ではそのような立場はとらず, (1) 金属的バンドを有す

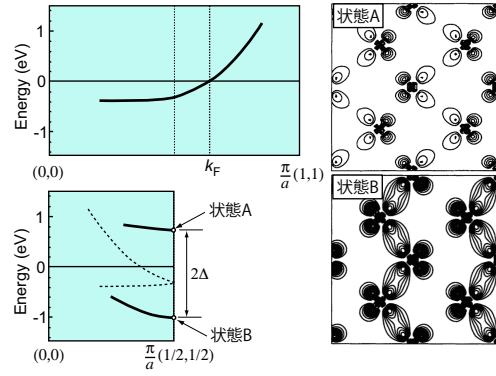


図 4: 左図は, W(001) の表面第一層原子の  $d_{xy}$  軌道に由来する表面状態バンド.  $(1 \times 1)$  相 (上図) では金属的バンドだが, 低温の  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  相 (下図) ではギャップが生じている (破線は  $(1 \times 1)$  相の金属バンドを, 低温相のブリュアン域で折り返したもの). 右の上下の図は, 各々, 低温相の  $\frac{\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  における状態 A と状態 B の電子密度分布. (文献<sup>7)</sup> より許諾を得て引用)

る結晶が, (2) 電子-格子相互作用に由来するフェルミ面不安定性が主因となって, (3) 絶縁体的なバンドを有する基底状態に転移する現象およびその逆方向の転移現象を総称してパイレス転移あるいは CDW 転移と呼ぶことにする. その上で, 物質固有の性質によって相転移挙動にいかなる差異が現れるかを考えようというわけである.

さて, W(001) や Mo(001) の表面相転移に戻ろう.<sup>6)</sup> 転移温度のすぐ上の温度において, 回折実験では確かに  $(1 \times 1)$  が観測される. しかし局所構造に敏感な測定法によると, 表面原子は低温相の構造を保ちながら激しく揺らいでいることがわかった. 回折実験では, 平均構造として  $(1 \times 1)$  が観測されるのである..

表面電子構造はどうなっているだろうか. W や Mo の (001) 表面では,  $\vec{k}$  空間において  $E_F$  近傍のかなり広い領域がバルクのバンドギャップの射影に含まれ, この射影ギャップ中に, 第 1 層原子の  $d_{xy}$  軌道に由来する表面状態バンドが形成される. W(001) の第一原理計算の例を図 4 に示す.<sup>7)</sup> 理想的な  $(1 \times 1)$  表面ではバンドは金属的だが,  $2\vec{k}_F = (\pi/a)(1.27, 1.27)$  程度であり, 現実の格子変調ベクトル  $\vec{q} = (\pi/a)(1, 1)$  とは一致しない. しかし,  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  相の表面バンド構造では, 表面ブリュアン域の大半に及ぶ大きなエネルギーギャップが生じており, これが低温相を安定化させる. 金属相のバンドに基づいて  $\chi_0(\vec{q})$  を計算すると  $\vec{q} = 2\vec{k}_F$  の付近でブロードな極大を示す.<sup>8)</sup> 一方, 電子-フォノン行列要素は, 実空間での原子配置や波動関数の対称性の影響を受けるため,  $\vec{q} = (\pi/a)(1, 1)$  において強いピークを持つ (図 4 に示すように下部バンド, 上部バンドの状態の電子密度分布は, 各々, 結合性, 反結合性の特徴を明確に表している).  $\chi_0$  と電子-フォノン行列要素の競合の結果として, 後者の影響が大きい W(001) では  $\vec{q} = (\pi/a)(1, 1)$  が実現し,  $\chi_0(\vec{q})$  の特徴が残る Mo(001) では  $\vec{q} = (\pi/a)(6/7, 6/7)$  が実現するわけである.<sup>8)</sup> 格子変調ベクトルが  $2\vec{k}_F$  からずれて整合構造をとるのは, 強結合系の特徴である.

弱結合-強結合という分類を, CDW 相関長  $\xi_{CDW}$  から見なおすことができる.<sup>9)</sup> CDW 相においてギャップが生じている  $\vec{k}$  の範囲にわたって電子波動関数を足しあわせると, ある大きさの波束になる. この波束の大きさを CDW 相関長  $\xi_{CDW}$  と考える. ギャップの幅が大体  $\delta k$  であれば  $\xi_{CDW} \approx 2\pi/\delta k$  程度であると考えて良い (図 5). より正確には, 超伝導の

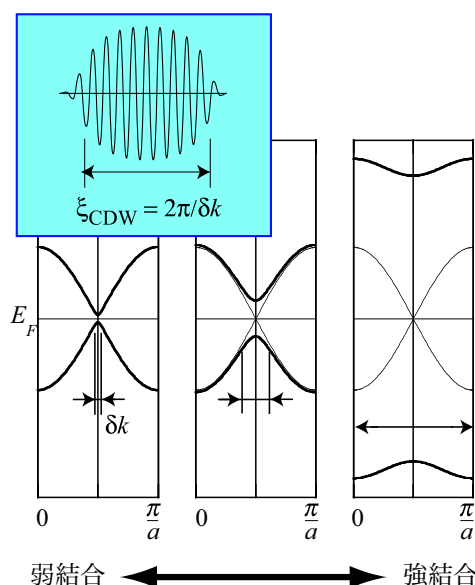


図 5: 電子-フォノン結合の強さとギャップサイズ, CDW 相関長.

相関長と同様に, 自由電子的なバンドに対しては

$$\xi_{\text{CDW}} = \frac{2\hbar v_F}{\Delta} \quad (1)$$

となる ( $v_F$  はフェルミ速度).<sup>1)</sup> 言い換えると, コヒーレントな格子変調が  $\xi_{\text{CDW}}$  以上の範囲に広がることにより, はじめて CDW ギャップの形成が可能になる, とも言える. 弱結合型の転移における基底状態ではギャップは小さく,  $\xi_{\text{CDW}}$  は格子定数にくらべて非常に大きいに対し, 強結合型ではギャップが大きくなり,  $\xi_{\text{CDW}}$  は短くなる.

強結合 CDW の極限は, 原子間に局在した化学結合の描像に近づく. W(001) 表面の場合には, ギャップを形成するバンドが局在性の強い d バンドであるために, 格子定数程度の非常に短い CDW 相関長になる. このような場合, CDW という言葉を使わずに局所的な化学結合が生じていると言ってもよい. (バルク物質で強結合型と考えられている 2H-TaSe<sub>2</sub> などでも同様な状況である.) しかし, Mo 等との系統的比較のうえでも, また, ここでは述べないが高温相でのフォノンのソフト化などの現象<sup>10)</sup>を理解するためにも, 強結合 CDW と呼ぶことには十分な物理的意味がある.<sup>5,6)</sup>

以上のような分類は 30 年前に提案されたもので,<sup>9)</sup> パイエルズ転移の挙動を説明する上での標準的な考え方となってきた. ところで, ここで注意すべき点は,  $\xi_{\text{CDW}}$  の大きさは  $\Delta$  の大きさだけではなく, ギャップを形成するバンドの性格にも依存するという点である.  $v_F$  の大きな sp バンドを持つ物質では, たとえ強結合であっても  $\xi_{\text{CDW}}$  はかなり大きくなりうる. それでは, 強結合でしかも長コヒーレンスな CDW が実現したとすると, その相転移はどのようなものになるだろうか?

#### 4. 90 年代以降に発見された表面パイエルズ転移

W(001), Mo(001) の表面相転移の研究は 1990 年代はじめ頃までにほぼ収束した. 一方, 80 年代中頃に開発された走査トンネル顕微鏡 (STM) の技術がその頃大きく発展して, 広い試料温度範囲にわたって熱ドリフトの影響を除去することが可能になり, 相転移現象の研究に応用できるようになった. また, 価電子バンド構造の実験的観測に用いられる角度分解光電子分光 (ARPES) においても, いくつかの大きな技術的発展があった. 特に,  $\vec{k}_{\parallel}$



平面上で2次元的なバンド構造の測定ができるようになったことが重要である。これにより、2次元フェルミ面のマッピングさらには表面バンド構造の完全測定が可能になったのである。

このような技術的進歩もあって、90年代後半からいくつかの吸着系で新しい表面パリエルズ転移が発見された。半導体あるいは金属結晶表面にインジウム (In), スズ (Sn), 鉛 (Pb) などの高周期 p ブロック元素を1以下の被覆率 (下地表面の最上層原子数密度に対する吸着原子数密度の比) で吸着させた系である。最初に発見された,<sup>11)</sup>Ge(111) 表面に被覆率 1/3 のスズあるいは鉛が吸着した表面の相転移については、パリエルズ転移のほかに電子相関などさまざまな可能性が検討されたが,<sup>12)</sup>W(001) の場合と類似した強結合・短コヒーレンスのパリエルズ転移と考えて良い。

つづいて見いだされた、Si(111) 表面上に In の一次元的原子鎖が形成された系<sup>13)</sup> や Cu(001) 表面上に単原子層以下の In や Sn が吸着した系<sup>14,15)</sup> のパリエルズ転移では、相転移温度以下でのエネルギーギャップと、相転移温度からあまり離れていない高温での金属的バンドとが、ともに明瞭に観測された。これらの系での相転移は、W(001) や Sn/Ge(111) などの強結合型の転移とは質的に異なる現象であると考えられて研究されてきた。

## 5. 金属表面におけるパリエルズ転移: In/Cu(001)<sup>16)</sup>

パリエルズ転移は、特定の波数ベクトル  $\vec{q}$  における格子変調によるフェルミ面不安定性に由来するものなので、3次元結晶よりも2次元、1次元など低次元系において顕著に現れる。価電子帯と伝導帯の間にエネルギーギャップをもつ絶縁体の表面に金属単原子層が吸着した系の場合、表面層はかなり純粋な2次元電子状態をもつのでこのような現象が起こりやすい。これに対して、金属表面では、W(001) のような特殊な場合以外は、表面電子状態はバルクの連続的電子状態の中に共鳴として存在するので、単純な低次元系とは事情が少し異なる。

Cu(001) 表面に被覆率 5/8 以下の In が吸着した表面に対する低速電子回折や走査トンネル顕微鏡によると、室温では  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  構造が、450 K 付近では  $(2 \times 2)$  構造が観測される。一方、ARPES による 450 K 付近での電子状態の研究によると、In 5sp と Cu 4sp との混成によって、2次元自由電子に近い表面共鳴バンドが形成されることがわかった。図6は、高温相のフェルミ面の測定結果であり、ほぼ円状の2次元フェルミ面が観測されている。この表面の温度を下げると、金属的バンドの一部で、 $E_F$  をはさんでギャップが形成される。ギャップが形成される  $\vec{k}_{||}$  を調べると、低温  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  相の表面ブリュアン域境界線上に並んでいる (図6の○印)。

観測されたギャップは、相転移がパリエルズ的なフェルミ面不安定性によることを示しているのだろうか、それとも、相転移は実は何か別の原因によって起こっており、ギャップはその「オマケ」として生じているだけなのだろうか？ これを考えるために、ギャップの様子をもう少し定量的に見てみよう。まず、450 K と 300 K での表面共鳴バンドを比較すると、300 K ではギャップ形成に伴い  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  単位格子あたり  $\sim 200$  meV というかなり大きな電子系エネルギーの低下があることがわかる。また、ギャップはブリュアン域境界に沿って連続的に生じるのだが、その大きさは高温の2次元フェルミ面とゾーン境界が近接 ( $< 0.1\text{\AA}^{-1}$ ) している場合 (つまりギャップが  $E_F$  をまたぐとき) だけ非常に大きくなり ( $2\Delta \sim 1\text{eV}$ )、そうでないときは小さくなる ( $\sim 0.1\text{eV}$ )。ギャップの  $\vec{k}$  依存性は実空間の格子ポテンシャル  $U(\vec{r})$  のフーリエ変換で決まる。上記の実験事実は、表面共鳴バンドの  $E_F$  近傍でのエネルギー安定化が最大になるように、格子ポテンシャル (原子位置) が「最適化」されていることを示唆している。また、ARPES でも第一原理計算でも他にバンド構造の明瞭な変化は確認されない。これらのことから、このギャップこそが低温相を安定



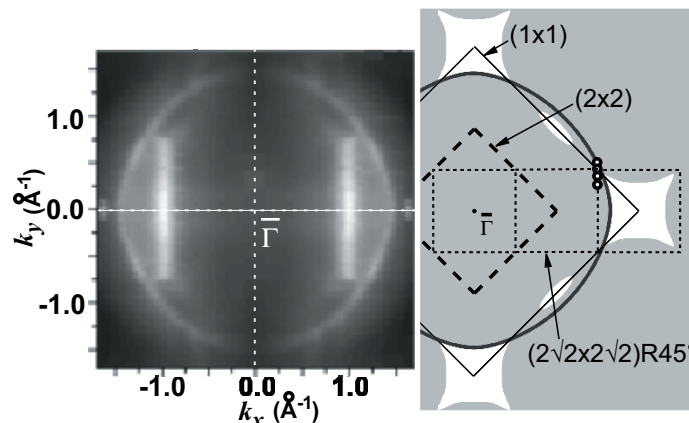


図 6: 左は被覆率 5/8 の In/Cu(001) 表面の 450 K におけるフェルミ面.<sup>17)</sup> ほぼ円形のものが表面共鳴バンドによるフェルミ面. 内側の縦長の構造はバルク Cu に由来する. 直線偏光を用いているので強度分布が 4 回対称にならないことに注意. 右はその模式図で, 表面ブリュアン域との関係を示す. ○印は 300 K において観測される  $E_F$  をはさんだギャップの位置. 灰色の部分はバルクのフェルミ面の射影.

化させている主因であると考えてよいだろう. つまり, この相転移はパイエルス転移である. この表面吸着系では, 被覆率 1/2 および  $\sim 0.85$  において形成される別の相においても, 異なる周期の CDW 相への転移が観測される. 被覆率とともに 2 次元フェルミ面の形状が少しずつ変化し, これに伴って「最適」な格子ポテンシャルが変化するものと考えられる.

低温相の ARPES で観測される表面共鳴バンドの折り返し点は,  $E_F$  より 0.63 eV も下にある. 仮にギャップが  $E_F$  を挟んで対称だとすると,  $2\Delta = 1.26$  eV となり, 典型的な強結合型であることになる. すると, 平均場描像で予想される  $T_{cl}$  は数千 K の高温になってしまう. しかし, 実際には  $\sim 450$  K で既に完全に金属的なバンドが観測されるのである. この点で, この相転移は図 3 に示したような弱結合対強結合という分類図式にはそもそもあてはまらない.

一方, CDW 相の ARPES で得られたバンド構造から (1) 式に従って CDW 相関長を見積もると  $\xi_{CDW} = 6$  nm となり, W(001) の場合などと比べるとはるかに大きい. つまり, この系は 3 節の終わりで述べた「強結合・長コヒーレンス」な CDW 系の性質を持つと思われるのである.

次節では, この新しいタイプの物質系でのパイエルス転移の振る舞いについて述べるが, その前に, 金属表面における特殊事情について一つ注意しておきたい. 表面吸着層により 2 次元的な表面共鳴バンドが形成され, 低温ではフェルミ面不安定性によりエネルギーギャップを作る. このエネルギーギャップの大きさ  $2\Delta$  が CDW 基底状態の安定化エネルギーに対応している. これは, 絶縁体表面や, バルクの擬低次元物質におけるパイエルス転移の場合とかわらない (図 7). ところが, 金属表面ではもう一つの要素がある. 下地バルクの 3 次元電子系である. バルクのバンドは  $E_F$  まで占有されているのだから, 基底状態の電子系のエントロピーは, エネルギーギャップを挟んだ表面共鳴バンド間の電子の熱励起ではなく,  $E_F$  から空バンドへの熱励起で決まる. 後者のエネルギー差  $\delta_u$  は  $2\Delta$  よりもずっと小さくなることがありうる. つまり, 通常のパイエルス転移が  $2\Delta$  という単一のエネルギーで特徴づけられるのに対し, 金属表面でのパイエルス転移では  $\delta_u$  と  $2\Delta$  という二つのエネ

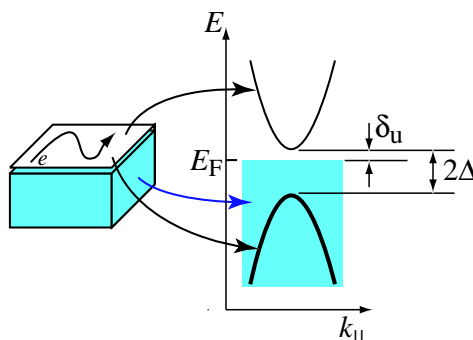


図 7: 金属表面の CDW 相. 2 次元表面共鳴バンド (右図の実線) は 3 次元バルクバンドの射影の中に共鳴として存在する. 右図の青色の部分はバルク占有バンドの表面への射影.

ルギーが関係することになる.

## 6. In/Cu(001) における電子系と格子系の振る舞い

In/Cu(001) 表面の低温相において  $2\Delta$  および  $\delta_u$  はどの程度の大きさなのだろうか. これを実験的に決定するためには, 空状態である上部バンドのエネルギーを決める必要がある. そのような目的には, 試料に特定の方向から電子を入射した際に放出される光子を検出する角度分解逆光電子分光があるのだが, ここでの目的に必要な  $\vec{k}_{\parallel}$  分解能とエネルギー分解能を得るのは難しい. ではどうするか?

In/Cu(001) における CDW ギャップは図 7 に示したように, 厳密には高温相のフェルミ面と一致しない. そのため, 図 8(a) の模式図で示すように, 適当な  $\vec{k}_{\parallel}$  で測定すると, 本来は空状態である上部バンドが  $T_{el}$  近傍では  $E_F$  以下に下がってくる. これを利用して, ギャップの絶対値を決めることができる. 図 8 のスペクトルを見ると, 室温付近では下部バンドのみが観測される. 374 K では下部バンドがやや高エネルギー側にシフトするとともに,  $E_F$  付近に上部バンドが観測される (このスペクトルは,  $E_F$  付近の構造を明瞭にするため, 実測のスペクトルをフェルミ分布関数で規格化してある). さらに温度を上げると, 両者はついに繋がって 1 本の金属的バンドになる.

スペクトルから折り返し点における上下バンドの結合エネルギーを決定すると, その差が  $2\Delta$  になる. 図 8(b) がその結果である. 下部バンドは 100~300 K で 50 meV 程度シフトしたのち, 350 K 付近から急激にシフトする. それとともに上部バンドも低エネルギーにシフトし, 410 K 付近で金属的バンドに変化する. 上下バンドの結合エネルギーに対し, 弱結合極限におけるギャップの温度依存性を表す BCS の式をフィッティングしてみると (図中の曲線), ほぼ一致するように見える. フィッティングから,  $T = 0$  において  $2\Delta \sim 0.9$  eV,  $\delta_u \sim 0.3$  eV となる. 電子系から見た転移温度は  $T_{el} = 410$  K となる.

既に述べたように, 金属表面のパイエルス転移において電子系のエントロピーを決めるのは, 全体のギャップサイズではなく  $\delta_u$  である. この系の  $\delta_u$  はたしかに  $2\Delta$  より小さいが, フォノンのエネルギーに比べると数倍大きく, これで弱結合的になるとは考えにくい. しかし, ギャップの温度依存性が弱結合極限で期待されるものに近いということは, この相転移が  $\delta_u$  で決まる電子系エントロピーによって駆動される弱結合型転移であることを意味するのだろうか? この問いに答をだす前に, 格子系の振る舞いを知る必要がある.

表面の回折実験としては, 物質との相互作用の大きい電子をプローブとする電子回折がよく用いられてきた. しかし, 相転移の振る舞いを調べる場合には臨界点近傍での回折プロファイル, すなわち回折強度  $I(\vec{q})$  を正確に決定する必要があり, 単色性, 収束性等の制

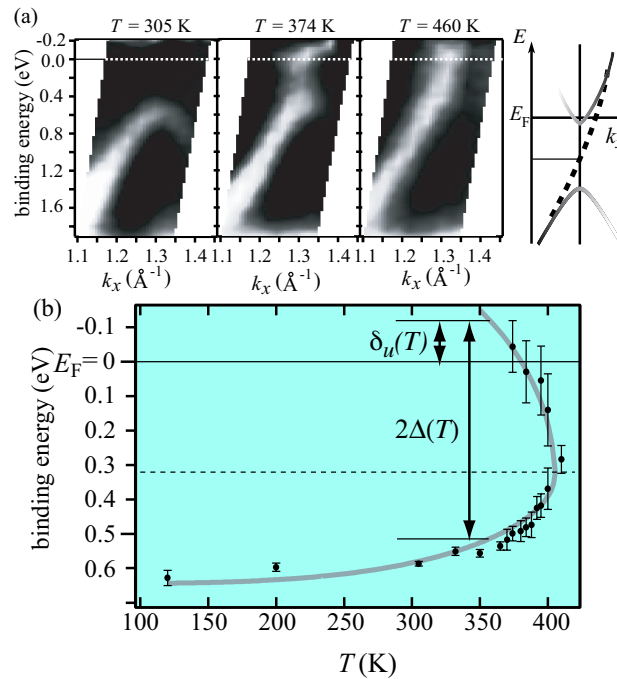


図 8: (a) 各温度において ARPES で測定したギャップ付近のバンド構造.<sup>18)</sup>(b) 下部バンドの上端と上部バンドの下端における結合エネルギー. ブリュアン域境界が高温相の  $\vec{k}_F$  より内側なので,  $E_F$  より深いエネルギー (図中の破線) を基準として両バンドに BCS の式をフィッティングした. 結果を灰色の実線で示す.

約がある電子線では限界がある. また, 回折プロファイルに対する多重散乱の効果という難しい要素もある. これに対し, 近年, シンクロトロン放射による高輝度 X 線が得られるようになり, これを表面回折に応用するためのビームラインが建設されてきた. なかでも, 高輝度光科学研究センター SPring-8 の X 線アンジュレータ・ビームライン BL13XU において高精度表面 X 線回折計 (図 9) が建設され, 超高真空下の結晶表面に対する高精度な X 線回折実験が可能になっている.<sup>19)</sup> この回折計の (装置由来の) 可干渉長として, 200 nm という他の表面回折法より 1 桁大きい値が得られている.

In/Cu(001) の転移において, 低温相からの超格子反射に対応する回折プロファイルを測定したところ,  $T_{\text{lat}} = 345$  K において長距離秩序が消失し, その高温側で短距離秩序による臨界散乱が明確に観測された.<sup>20)</sup>  $T_{\text{lat}}$  は, 電子系の転移温度  $T_{\text{el}}$  よりも 60 K ほど低い. 回折プロファイルから得られた長距離秩序パラメータ  $I_{\text{long}}$ , 短距離秩序による回折強度  $\chi$ , 格子相関長  $\xi_{\text{lat}}$  の温度変化を図 10 に示す. 転移点近傍でこれらを  $t = |1 - T/T_{\text{lat}}|$  のべき乗,  $I_{\text{long}} \propto t^{2\beta}$ ,  $\chi \propto t^{-\gamma}$ ,  $\xi_{\text{lat}} \propto t^{-\nu}$  と表す時の指数は  $\beta = 0.15 \pm 0.19$ ,  $\gamma = 1.36 \pm 0.62$ ,  $\nu = 1.14 \pm 0.27$  と決定された. これらは 2 次元イジング模型に対する  $\beta = 1/8$ ,  $\gamma = 7/4$ ,  $\nu = 1$  と良く一致している. 特に, 格子相関長の逆数  $1/\xi_{\text{lat}}$  は  $T_{\text{lat}}$  直上で直線的に増大しており, 2 次元イジング模型の臨界指数  $\nu = 1$  がほぼ成立していることを示している.

イジング模型とは元々は強磁性体に対する模型であって, 結晶の各格子点に上下いずれかを向くスピンの存在, 最近接スピン間に, 互いに平行の時は  $-J$ , 反平行のときは  $J$  の相互作用が働くと考えられるものである. In/Cu(001) 表面はもちろん強磁性体ではないが, 位相の揃った低温秩序構造を「強磁性」状態, 位相欠陥が生じて無秩序化していく過程を「常磁性」状態への転移と見なして, イジング模型で表現することが可能である.  $T > T_{\text{lat}}$  の

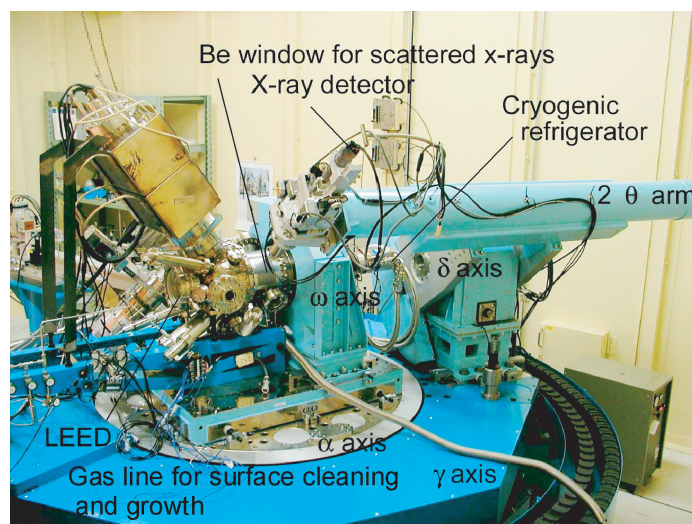


図 9: SPring-8 BL-13XU に設置された直径 3.2 m, 総重量 11 t の超高真空表面界面構造解析用 X 線回折計「蒼土俵」(高輝度光科学研究センター 坂田 修身氏提供)。

( $2 \times 2$ ) 相は, 反対の空間位相をもつ ( $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ ) $R45^\circ$  ドメインが反位相境界を挟んで共存していると考え, 短距離秩序による回折強度  $\chi$  は強磁性–常磁性転移における磁化率に対応する。

## 7. 強結合・長コヒーレンスパイエルス転移

ARPES と X 線回折の結果を踏まえてあらためて相転移の機構を考える。温度上昇に伴う格子系の変化を模式的に描くと図 11 のようになるだろう。  $T_{\text{lat}} = 345$  K 以下では, CDW 基底状態である ( $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ ) $R45^\circ$  の長距離秩序が形成されている。  $\xi_{\text{lat}} \gg \xi_{\text{CDW}}$  なので, CDW ギャップが固有状態として形成される。  $T_{\text{lat}}$  に達すると反位相境界が発生し, 長距離秩序が破壊される。温度が上昇するにつれて, 反位相境界の密度が増していく。X 線臨界散乱から決定された格子相関長  $\xi_{\text{lat}}$  は, 隣接する反位相境界の平均間隔に相当する。この時, CDW ギャップは結晶の固有状態ではないが,  $\xi_{\text{lat}} > \xi_{\text{CDW}}$  である限りはドメインごとに CDW 波束が存在することができる (この系の CDW 相関長は既に述べたとおり  $\xi_{\text{CDW}} = 6$  nm である)。では,  $\xi_{\text{lat}}$  と  $\xi_{\text{CDW}}$  がほぼ同程度になる時 (図 10 によれば, それは 400 K 付近である), 何が起ころののだろうか? 既に述べたとおり,  $\xi_{\text{CDW}}$  は CDW ギャップを形成するのに最低限必要な格子のコヒーレンス長であって,  $\xi_{\text{lat}}$  がこれより小さくなるともはや CDW 状態を形成することができなくなる。つまり,  $\xi_{\text{lat}} < \xi_{\text{CDW}}$  では CDW は生き残ることができないのである。ARPES 実験において, ギャップが 350 K 以上で徐々に減少し 410 K 付近で消失したのは, 格子の無秩序化に伴って CDW 波束が破壊されていく過程を見ていたことがわかる。図 8(b) でギャップの温度変化が弱結合の式によく合うように見えるのは実は偶然であったのだ。(ただし, 室温以下でも  $\Delta$  は徐々に変化しており,  $\delta_u$  が小さいことによる電子エントロピーの寄与が無視できるわけではない。)

一連の実験から得られた結論をまとめよう。In/Cu(001) 系においては, 局在性の強い d 電子ではなく自由電子に近い ( $v_F$  の大きな) sp 電子が関与しているため, 強結合的でありながら比較的長いコヒーレンスを有するという、従来知られていないタイプの CDW 状態が生成する。このような強結合・長コヒーレンス系では、従来の強結合描像で仮定されていたように  $T = T_{\text{el}}$  において電子エントロピーによって金属相に転移するのではなく、格



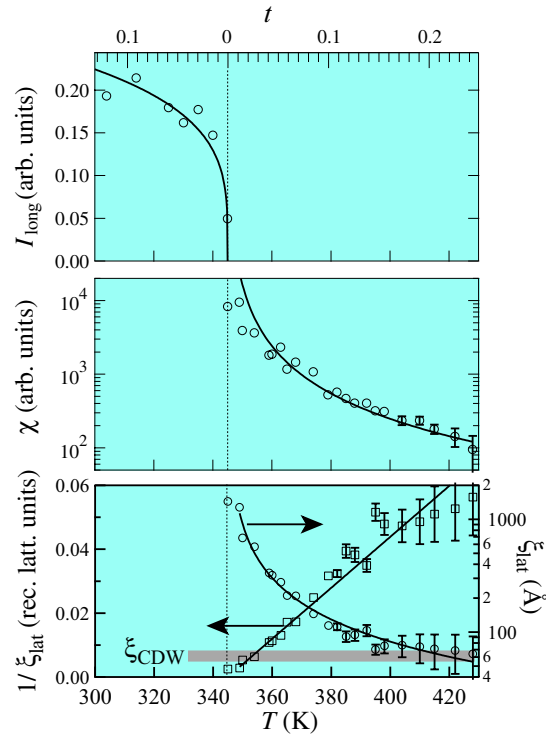


図 10: In/Cu(001) 表面のピエルス転移における長距離秩序パラメータ  $I_{\text{long}}$ , 短距離秩序による回折強度  $\chi$ , 格子相関長  $\xi_{\text{lat}}$  の温度変化.<sup>20)</sup> 曲線は 2 次元イジング模型で予想される振る舞い。

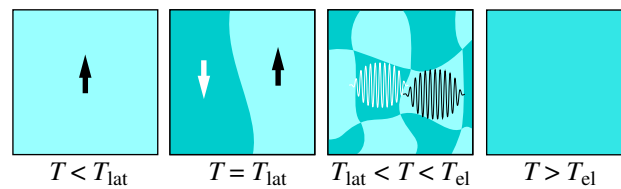


図 11: 相転移の模式図. 濃青と淡青の領域は反位相ドメイン.  $T > T_{\text{el}}$  では CDW 自体が消失すると予想される。



子のコヒーレンスが短くなるために CDW ギャップが消失する。 $T_{el}$  は  $T_c^{MF}$  よりはるかに低温になり、その結果、秩序-無秩序転移と電子系の変化とが近接した温度領域で逐次的に進むことになる。 $\xi_{CDW}$  がさらに大きくなれば、 $T_{el}$  と  $T_{lat}$  はさらに近づく。そうなれば、2 段階の過程を分ける意味はなくなる。いわば、磁気転移において  $J$  が変化しながら転移が進行するようなもので、格子エントロピーと電子エントロピーが協奏的に働いて転移が進行することになるだろう。

パイエルス転移の分類という観点から重要な点は、電子-フォノン結合の強さ  $\Delta$  のみを指標とした 1 次元的分類では、強結合・長コヒーレンス系の相転移の特徴を十分に捉えることができないということである。CDW 相関長  $\xi_{CDW}$  を独立な指標として加えた 2 次元的分類が必要である。なお、強結合・長コヒーレンスの転移機構が表面系特有のものであると考える理由は特になく、バルク系のパイエルス転移の中にも同様の機構で進むものがあるはずである。

最後に、この強結合・長コヒーレンスの転移に関して実験的に未解決の問題について述べておく。それは、「電子系のギャップ  $\Delta$  は相転移の秩序パラメータとみなせるか」ということである。 $T_{el}$  におけるギャップの消失が本当に金属相への転移に対応するのかどうかは、まだ実証されていない。格子ゆらぎにより見かけ上ギャップが見えなくなっているだけだという可能性が残っている。しかし、 $\xi_{lat}$  の減少によって CDW が破壊されるということは、単に CDW の波束がちぎれるということではない。CDW ギャップの形成に必要な格子コヒーレンスが失われるのだから CDW ギャップが形成できず、ということは CDW ギャップを生む格子変形を安定化することもできないことになる。そうであれば、局所的に見ても  $(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  構造は保持されないはずである。つまり、400 K 付近で ARPES により観測された変化は、 $\xi_{lat}$  以下の短距離スケールで変位型転移が進行していることに対応していると予想される。言い換えると、秩序-無秩序転移が契機となって変位型転移が誘起されているという、従来の理解の枠組みからすると想定外の事象が起きているわけである。これを実験的に検証するためには、たとえば高温相の短距離構造解析が必要である。(詳しくは述べないが、少なくとも In/Cu(001) 系についてはいくつかの困難な要素があつて今のところ実現していない。なんとかしたいと思っている。)

## 8. おわりに

本稿では、表面系で観測されるパイエルス転移に関して、主に相転移の機構に関する実験的研究に焦点を絞って紹介した。ここでは取り上げられなかったが、In/Si(111) 表面のパイエルス転移<sup>13,21)</sup>について、最近の STM 実験<sup>22)</sup>などで一次転移的な挙動が観測されている。これは、弱結合描像でも強結合描像でも説明しにくい。In/Si(111) の  $\xi_{CDW}$  は 10 nm 程度と見積もられ、本稿で述べた強結合・長コヒーレンスの性質を持つと思われるが、この特徴がそのような振る舞いに関係しているのかもしれない。実験的には、回折プロファイルの温度変化を測定するなど、転移点近傍の挙動を詳細かつ定量的に調べる必要があるだろう。

本稿で紹介した研究の一部は、中川剛志氏(現分子研)の大きな寄与によっている。図 6 のフェルミ面マッピングのデータは、物質構造科学研究所放射光科学研究施設 KEK-PF の BL-7B において、エネルギー分析器を「手動」で  $1^\circ$  づつ動かしながら一晩かけて測定したものであり、中川氏の寄与のごく一部を表している。本稿の内容に関連した筆者らの研究は、KEK-PF, SPring-8, LBNL-ALS など国内外の放射光実験施設に多くを負っている。これら共同利用施設の建設、維持に尽力されてきた諸兄姉に敬意と感謝を表したい。

## 参考文献

- 1) G. Grüner: *Density Waves in Solids* (Addison Wesley, 1994).
- 2) 鹿兒島 誠一 編著:『低次元導体』(裳華房, 2000).
- 3) K. Yonehara and L. D. Schmidt: Surf. Sci. **25** (1971) 238.
- 4) C. M. Varma *et al.*: Phys. Rev. B **19** (1979) 6130; C. M. Varma and W. Weber: *ibid.* **19** (1979) 6142.
- 5) E. Tosatti: *Electronic Surface States and Interface States on Metallic Systems*, Eds.: E. Bertel and M. Donath (World Scientific, 1995) p. 67.
- 6) T. Aruga: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 8393.
- 7) R. Yu, H. Krakauer and D. Singh: Phys. Rev. B **45** (1992) 8671.
- 8) X. W. Wang and W. Weber: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1452; X. W. Wang *et al.*: *ibid.* **60** (1988) 2066.
- 9) W. L. McMillan: Phys. Rev. B **16** (1977) 643.
- 10) H.-J. Ernst, E. Hulpke and J. P. Toennies: Phys. Rev. B **46** (1992) 16081.
- 11) J. M. Carpinelli, *et al.*: Nature **381** (1996) 398; J. M. Carpinelli, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2859.
- 12) L. Petersen *et al.*: Prog. Surf. Sci. **71** (2002) 1; J. Ortega *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) 5979; T. -C. Chiang *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) R1.
- 13) H. W. Yeom, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 4898.
- 14) T. Nakagawa, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 854.
- 15) J. Martinez-Blanco, *et al.*: Phys. Rev. B **72** (2005) 041401.
- 16) T. Aruga: Surf. Sci. Rep. **61** (2006) 283.
- 17) T. Nakagawa, *et al.*: Phys. Rev. B **67** (2003) 241401.
- 18) S. Hatta, *et al.*: Phys. Rev. B **71** (2005) 041401.
- 19) O. Sakata, *et al.*: Surf. Rev. Lett. **10** (2003) 543.
- 20) S. Hatta, *et al.*: Phys. Rev. B **72** (2005) 081406.
- 21) 長谷川 修司: 日本物理学会誌 **54** (1999) 347.
- 22) S. J. Park, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 126102.

## 著者紹介

有賀哲也：専門は表面の物性化学。表面での原子や電子の特異な振る舞いに興味を持って、新しい「表面物質」の探索と物性研究を行っている。



八田 振一郎：専門は固体表面の物性科学。金属吸着層の構造と電子状態について低次元系という観点で興味を持っている。

